

Fe montmorillonit z Brhloviec

MIROSLAV HARMAN*, IVAN HORVÁTH**

* Geologický ústav SAV, Dúbravská cesta 9, 814 73 Bratislava

** Ústav anorganickej chémie Centra chemického výskumu SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

Doručené 3. 7. 1986

Железистый монтмориллонит в районе села Брговце (Средняя Словакия)

Крупный массив эпикластических вулканических песчанников юго-западной части среднесловацких вулкаников, это есть баянская формация, был подвержен сильным интенсивным вторичным изменениям. Методами РТГ, фазовым анализом, силикатово-химическим анализом, как и электронной микроскопией было установлено, что продуктом вторичных изменений является железистый монтмориллонит.

Fe-montmorillonite from Brhlovce (Central Slovakia)

Extensive area of epiclastic volcanogenous sandstone in the SW part of Central Slovakian neovolcanic domain (BaĎan Formation) is affected by strong secondary alteration. Data of X-ray analysis, rock chemistry, DTA-DTG and TG and together with electron microscopy allowed to identify the alteration product as Fe montmorillonite.

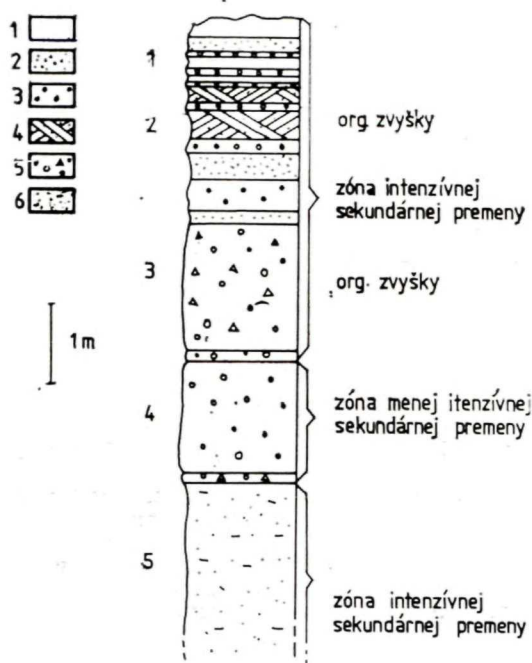
Juhozápadnú časť stredoslovenských vulkanitov od Žemberoviec až po česko-slovenské hranice v okolí Šiah tvoria pyroklastické produkty explozívneho a efuzívneho vulkanizmu. Podľa klasifikácie Konečného, Lexu a Plandrovej (1983) ide o tzv. baĎanskú formáciu, ležiacu v podloží sklovitých amfibolicko-pyroxenických andezitov priehradského efuzívneho komplexu. BaĎanská formácia je mohutný masív epiklastických vulkanických pieskovcov sedimentovaných vo vodnom prostredí a obsahuje je temer výlučne vulkanický materiál.

V bezprostrednom okolí Brhloviec sú horniny baĎanskej formácie odkryté dvoma veľkými lomami v severozápadnom

okolí obce a niekoľkými menšími odkryvmi v centre obce a v jej južnom okolí. V rokoch 1956 — 1960 tu podnik Lahké stavbné hmoty, n. p., rezal tufy na tvárnice a neskôr i ťažil kusový materiál na výrobu tzv. tufobetónu. Pre nevhodné vlastnosti horniny (variabilné petrografické zloženie, úlomky a obliaky andezitov, rozpadavý charakter a silnú nasiakavosť) ťažbu zastavili.

Minerálne zloženie hornín

Karolusová (1956) zistila, že tufy baĎanskej formácie z lokalít Brhlovce a Žemberovce majú vitroklastický a brekciovitý charakter s variabilnou zrnitosťou.



Obr. 1. Profil súvrstvím epiklastických vulkanických pieskovcov baďanskej formácie v odkryve SZ od Brhloviec. 1 — hliny (elúvium), 2 — epiklastické vulkanické pieskovce (redeponované), zrna do 3 mm, 3 — epiklastické vulkanické pieskovce (redeponované) s úlomkami pemzy a sklovitých pyroxenických andezitov, zrna do 3 cm, 4 — krížové zvrstvenie, 5 — epiklastické vulkanické pieskovce (redeponované) so zaoblenými zrnami a úlomkami pemzy a sklovitého pyroxenického andezitu do veľkosti až 10 cm, 6 — epiklastické vulkanické pieskovce redeponované, jemnozrné [pemzový tuf] so zaoblenými zrnami a úlomkami pemzy do 1 cm

Fig. 1. Profile across the epiclastic volcanogenous sandstone sequence of the Baďan Formation in outcrops near Brhloviec. 1 — loam (eluvium), 2 — epiclastic redeposited volcanogenous sandstone with grain diameter up to 3 mm, 3 — epiclastic redeposited volcanogenous sandstone with grain diameter up to 3 cm and with pumice and vitrous pyroxene andesite fragments up to 10 cm size, 6 — epiclastic redeposited volcanogenous sandstone, fine-grained [pumice tuff] with pumice fragments up to 1 cm

ťou a s petrochemickou príslušnosťou ku kremenitému dioritu.

Petrograficky sa jedná o žlté, šedé až šedozelené epiklastické vulkanické pieskovce, jemne až stredne zrnité. Úlomky vulkanického skla a pemzy sú tmelené jemnozrnnou popolovitou hmotou s reliktnými plagioklasov (oligoklas — andezín). Celá hornina je pórovitá a intenzívne postihnutá sekundárnou premenou. V menej rozložených polohách sa sporadicky nájdu chloritizované relikty rombických pyroxénov — enstatitu, najčastejšie však iba vo forme kryštalomorfóz.

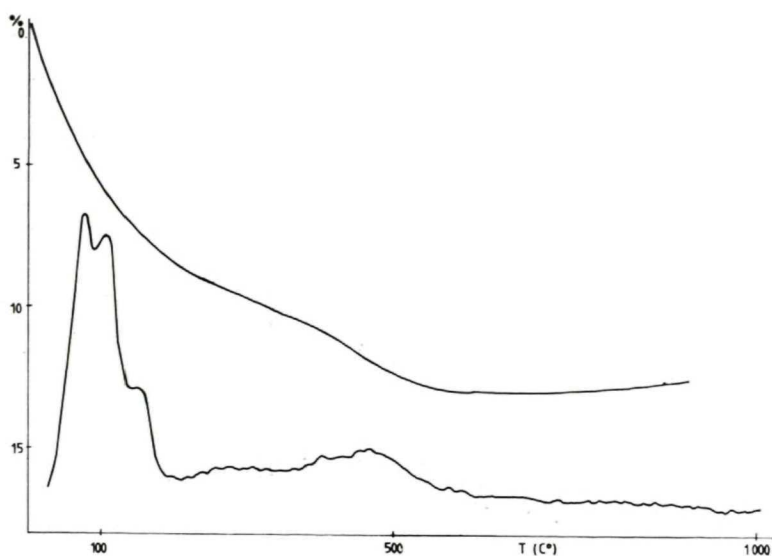
Úlomky a obliaky sklovitého amfibolicko-pyroxenického andezitu zodpovedajú horninám priesilského efuzívneho komplexu. Ostrohranné úlomky sú obyčajne malé (do 3 cm), väčšie (až do 15 cm) sú zaoblené. Sekundárne premeny týchto hornín sú variabilné, od celkom čerstvých až po silne premenené. Úlomky a obliaky pemzy sú silne argilitizované.

Profil z odkryvu severne od obce dokumentuje cyklické striedanie materiálu s rôznou zrnitosťou a rôznym stupňom sekundárnej premeny. Vo vrchnej časti profilu možno v jemnozrnejších polohách pozorovať krížové zvrstvenie (obr. 1).

Stanovenie sekundárnych minerálov

Pre stanovenie mineralogickej príslušnosti sekundárnych minerálov sme použili vyseparovanú (dezintegráciou ultrazvukom — 2 min pri 24 kHz a dekantáciou suspenzie) ílovú frakciu. Použili sme ju pre termickú analýzu (DTG a TGA) a pre štúdium metódami elektrónovej mikroskopie. Pre RTG analýzu sme použili aj vzorky pôvodnej horniny.

Tepelný rozklad sme študovali pomocou termoanalyzátoru Du Pont 990 na termováhach TGA 951 (navážka 15 mg, rýchlosť záhrevu $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$, prietok N_2



Obr. 2. DTG a TG krivka Fe montmorillonitu z Brhloviec, SZ lom
Fig. 2. DTG and TG curve of Fe-montmorillonite from Brhlovce, northwestern quarry

$1 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Krivky TG a DTG v teplotnom intervale 25 — 1000 °C sú na obr. 2.

Rtg fázovú analýzu sme urobili na difraktometri Philips pri použití $\text{CuK}\alpha$ a $\text{FeK}\alpha$ žiarenia, Ni, resp. Mn filtra za prúdových podmienok 40 kV, 2A mA z orientovaných a neorientovaných preparátov (obr. 3).

Pre štúdium morfológických vlastností sme použili elektrónový mikroskop Tesla BS 500 a metódu suspenzií.

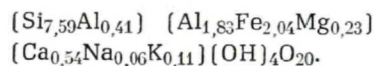
V práci predkladáme dokumentáciu tých vzoriek, ktoré boli optimálne z hľadiska sledovanej problematiky.

Výsledky rtg fázovej analýzy dokumentované na obr. 3 jednoznačne indikujú prítomnosť hydratovaného trojvrstvového minerálu zo skupiny smektitov. Svedčia o tom predovšetkým výrazné reflexy d (001) v oblasti 1,5 nm. V menej intenzívne premenených polohách možno nájsť tiež málo výrazné reflexy živcov a pyroxénu.

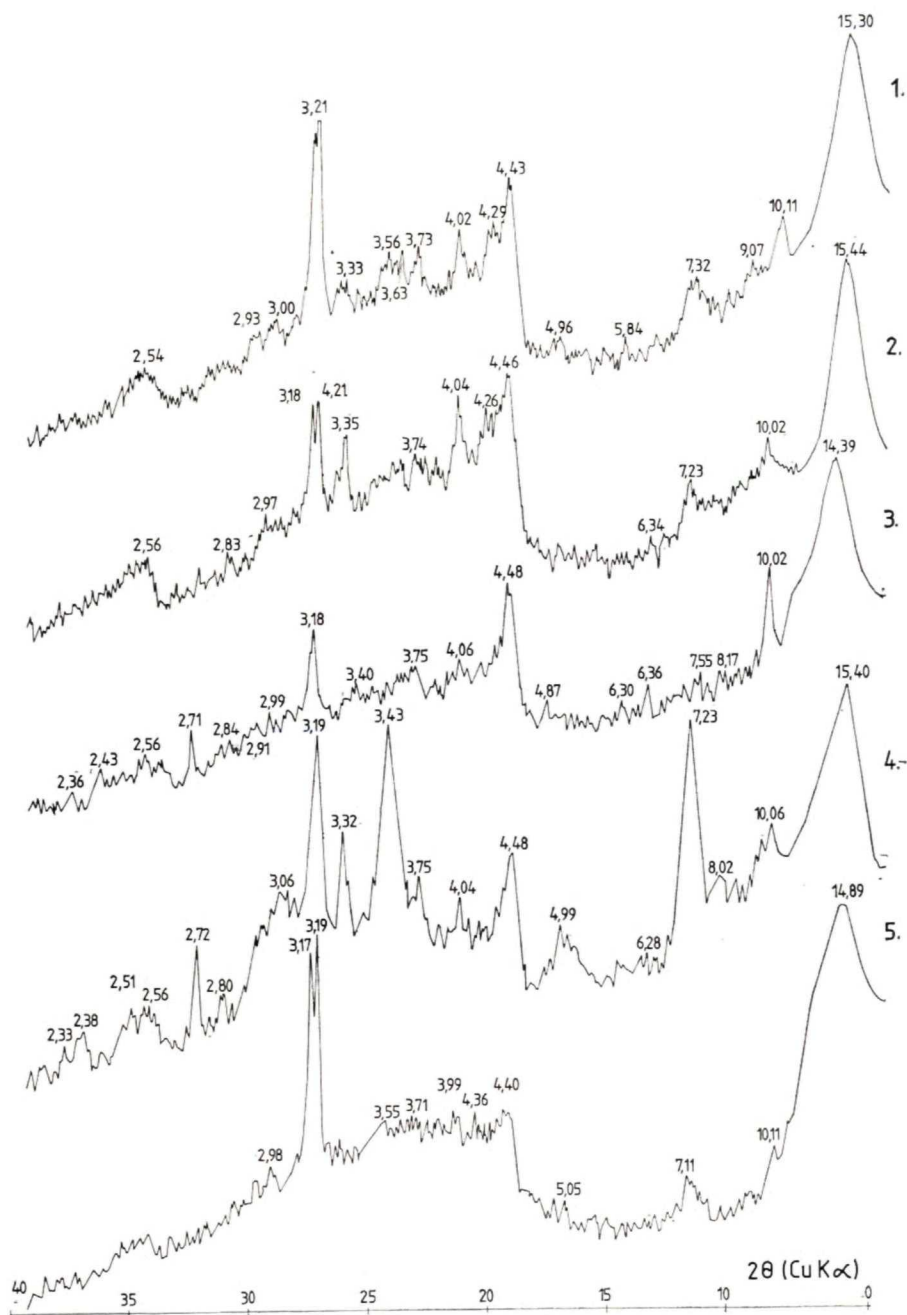
Chemické zloženie smektitu (analýza GP Turčianske Teplice) je (v hm. %): SiO_2 53,55, Al_2O_3 12,38, Fe_2O_3 17,67, CaO 3,30, MgO 1,01, TiO_2 1,47, MnO 0,067, N_2O 0,23,

K_2O 0,55, s. ž. 9,72.

Pri zjednodušujúcom predpoklade, že v štruktúre minerálu je viazaný všetok Si, Al, Fe a Mg a v medzivrstvových priestoroch ako vymeniteľné katióny Ca, Na a K, sme Kelleyho metódou [1955] vypočítali kryštalochemický vzorec smektitu:



Z krivky DTG vyplýva (obr. 2), že tepelný rozklad študovaného smektitu prebieha v 5 stupňoch a celková strata hmotnosti v dôsledku dehydratácie a dehydroxylácie je 13 %. V teplotnom intervale 25 — 330 °C prebieha dehydratácia. Hmotnostný úbytok pri dehydratácii je 10,2 %, pričom v prvom stupni (do 100 °C) uniká fyzikálne sorbovaná voda na povrchu častíc a molekuly vody najslabšie viazané v medzivrství (cca 6,00 %). V teplotnom intervale 100 — 120 °C sa prejavil ďalší stupeň dehydratácie (strata hmotnosti asi 1,00 %), jedná sa o molekuly vody v medzivrství pevnejšie viazané vodíkovými



Obr. 3. Difraktogramy epiklastických vulkanických pieskovcov (pôvodná hornina). Číslovanie 1 — 5 zodpovedá vzorkám z profilu na obr. 1
 Fig. 3. Diffractograms of epiclastic volcanogenous sandstone samples (original rock). The numbering 1 to 5 refers to samples of profile in Fig. 1

mostíkmi. Ďalšie dva dehydratačné stupne v teplotných intervaloch 120 — 180 °C a 180 — 320 °C charakterizujú únik molekúl vody viazaných na vymeniteľné kationy. Stupňovitý charakter v tejto oblasti dehydratácie je typický pre dvojmocné kationy Ca^{2+} , prípadne Mg^{2+} . Na dehydratačný proces priamo nadväzuje dehydroxylácia štruktúry minerálu (teplotný interval 320 — 560 °C). Pri dehydroxylácii skúmaného smektitu sa uvoľňuje asi 3,8 % hmotnosti. Z molekulovej váhy smektitu vypočítanej z uvádzaného kryštalochemického vzorca (808,5) je teoretická hodnota straty hmotnosti spôsobenej vznikom 2 molekúl H_2O (zo 4 OH skupín) 4,45 %, čo zodpovedá stanovenej hodnote 3,8 % prepočítanej na vysušený materiál (do 320 °C).

Nízka dehydroxylačná teplota v porovnaní s montmorillonitom je typická pre smektity obsahujúce značné množstvo atómov Fe v oktaédroch, ako sú napríklad nontronity. OH skupiny v Fe smektitoch sú pre veľkú polarizačnú schopnosť atómov Fe termicky menej stále ako OH skupiny v montmorillonitoch viazané prevažne na Al atómy. Nízke dehydroxylačné

teploty sú preto charakteristické pre zvýšený podiel Fe atómov v oktaédrických vrstvách minerálu [analógia: kaolinit — cronstedtit — fireclay a pod.].

Pri štúdiu mineralogickej príslušnosti smektitu z Brhloviec elektrónovou mikroskopiou bola najefektívnejšia metóda suspenzií. Skúmaný minerál má formu tenkých nepravidelných lístkovitých kryštálov veľkosti 0,5 — 4 μm s typickými rozplývavými okrajmi. Táto morfológia je charakteristická pre montmorillonity a odzrkadľuje stupeň usporiadanosti štruktúry minerálu a vnikanie vody do medzivrstvových priestorov. Často možno sledovať typické zvinovanie okrajov častíc. Pomocou elektrónového mikroskopu možno okrem montmorillonitu nájsť i zvyšky nerozložených pôvodných minerálov (vulkanického skla, resp. živcov) a niekedy aj globulárne častice oxidov Fe. V niektorých prípadoch možno pozorovať postupný rozpad častice pôvodného minerálu (obr. 4, 5, 6, 7). Na obr. 8 a 9 možno pozorovať aj úlomky skeletov organizmov — pravdepodobne diatomaceí, čo je jedným z dôkazov sedimentácie pôvodného materiálu vo vodnom prostredí.

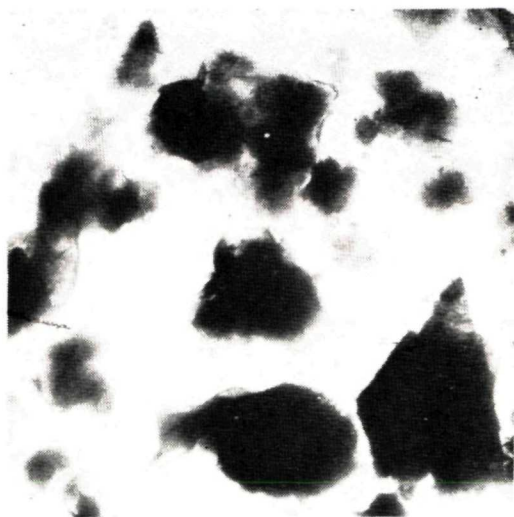
TAB. 1
Porovnanie kryštalochemie skúmaného minerálu
s obdobnými smektitmi (Horváth, 1980)
*Comparison between the crystallochemistry of investigated mineral
and similar smectites (Horváth, 1980)*

	Non- tronit Garfield (USA)	Non- tronit Sampor (ČSSR)	Smektit Badín (ČSSR)	Smektit Brhlovce (ČSSR)
Tetraédrická vrstva				
Si	6,82	7,08	7,16	7,59
Al	1,02	0,55	0,84	0,41
Fe	0,16	0,37	—	—
Oktaédrická vrstva				
Fe	3,96	3,88	2,34	2,04
Al	—	—	1,47	1,83
Mg	0,07	0,17	0,21	0,23



Obr. 4. Postupný rozpad častice vulkanického skla, zóna menej intenzívnej premeny. Suspenzia, zväčš. 5600x

Fig. 4. Gradual decomposition of the volcanic glass particle, zone of less intense alteration. Suspension, magn. x5,600



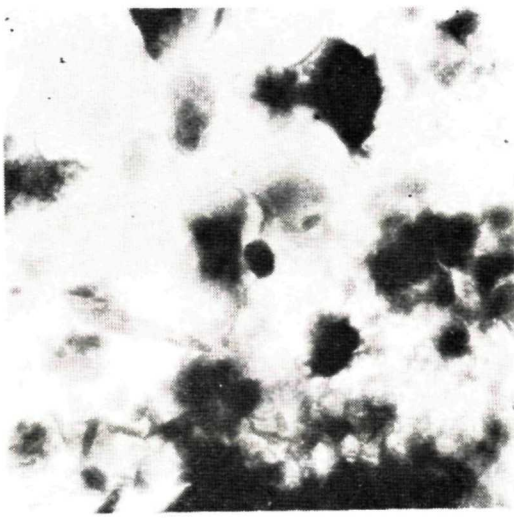
Obr. 5. Postupný rozpad častíc pôvodných minerálov, zóna menej intenzívnej premeny. Suspenzia, zväčš. 8400x

Fig. 5. Gradual decomposition of original mineral particles, zone of less intense alteration. Suspension, magn. x5,600



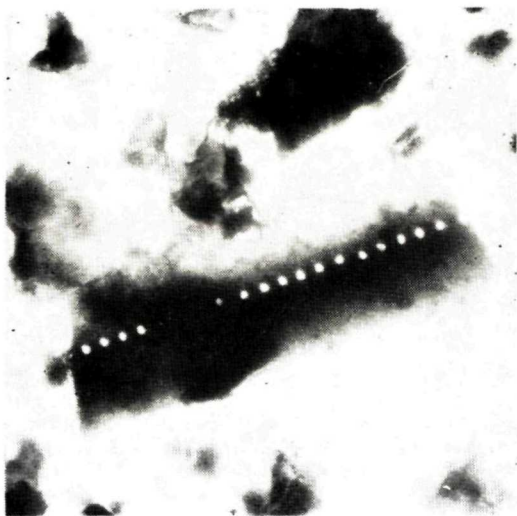
Obr. 6. Montmorillonit. Zóna intenzívnej premeny. Suspenzia, zväčš. 14 000x

Fig. 6. Montmorillonite, zone of strong alteration. Suspension, magn. x14,000



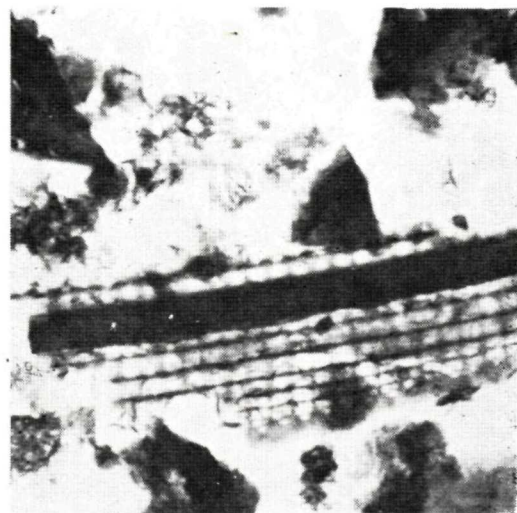
Obr. 7. Montmorillonit a oxidy Fe. Zóna intenzívnej premeny. Suspenzia, zväčš. 14 000x

Fig. 7. Montmorillonite and Fe oxides, zone of strong alteration. Suspension, magn. x14,000



Obr. 8. Montmorillonit a časti skeletov mikroorganizmov (diatomaceae?). Horná časť profilu obr. 1. Suspenzia, zväčš. 8400x

Fig. 8. Montmorillonite and parts of microorganism skeletons (Diatomaceae?). Upper part of the profile (Fig. 1). Suspension, magn. x8,400



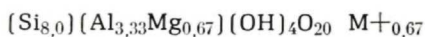
Obr. 9. Montmorillonit a časti skeletov mikroorganizmu (diatomaceae?). Horná časť profilu obr. 1. Suspenzia, zväčš. 5600x

Fig. 9. Montmorillonite and parts of microorganism skeletons (Diatomaceae?). Suspension, magn. x5,600

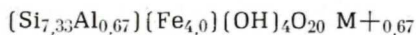
Diskusia a záver

Minerály zo skupiny dioktaédrických smektitov možno podľa Nemečza (1981) zadeliť do dvoch základných skupín:

1. Minerály radu beidellit — montmorillonit, pričom krajné členy radu charakterizuje kryštalochemické zloženie:



2. Minerály radu beidellit — nontronit, pričom teoretický kryštalochemický vzorec nontronitu je



(M⁺ je jednomocný medzivrstvový kation),

Z kryštalochemických vzorcov krajných členov uvedených skupín trojvrstvových dioktaédrických ílových minerálov vyplýva, že sa navzájom odlišujú predovšetkým rozložením záporného náboja v štruktúre a zložením oktaédrickej vrstvy. Beidellitické smektity sú typické vysokým tetraédrickým nábojom z dôvodov substitúcie Si^{4+} v tetraédroch za Al^{3+} . Pri montmorillonitoch prevláda oktaédrický náboj a nontronity sú typické prítomnosťou Fe atómov v oktaédroch. V prírode sa iba zriedkavo stretávame s krajnými členmi uvedených skupín.

Chemické zloženie základnej štruktúrnej jednotky smektitu ovplyvňuje jeho fyzikálne a chemické vlastnosti z technologického i identifikačného hľadiska. Na základe kryštalochemie smektitov možno usudzovať o ich použití (Horváth, 1982). Z identifikačného hľadiska je rozlíšenie jednotlivých členov uvedených skupín obťažné a vyžaduje kombináciu rtg difrakčných metód, chemickú a termickú analýzu, prípadne IČ spektroskopiu. Roz-

hodujúci význam má často stanovenie morfológie kryštálov metódami elektrónovej mikroskopie.

Všetky dioktaédrické smektity dávajú pri rtg fázovej analýze výrazné d (001) reflexy v závislosti od relatívnej vlhkosti prostredia medzi 1,4 až 1,55 nm, ktoré po sýtení etylénglykolom, príp. glycerolom prechádzajú na 1,7 — 1,77 nm. Jednotlivé členy je možné rozlíšiť iba v kombinácii s inými metódami na základe týchto predpokladov:

1. stanovenie tetraédrického náboja a obsahu Fe v základnej štruktúrnej jednotke minerálu,

2. stanovenie morfológických charakteristík minerálu (identifikácia nontronitu a montmorillonitu),

3. termochemická charakteristika tepelného rozkladu minerálu najmä so zreteľom na termickú stabilitu a spôsob uvoľňovania OH skupín zo štruktúry minerálu (Horváth, 1980; 1983).

Nomenklatúrne zaradenie novoopísaného smektitu z Brhloviec, ktorý je produktom sekundárnych premien epiklastických vulkanických pieskovcov badanskej formácie, do skupiny beidellit — montmorillonit alebo beidellit — nontronit nie je jednoznačné. V porovnaní s beidellitom má smektit z Brhloviec nízky tetraédrický náboj. Pre nízky obsah atómov Fe v oktaédroch ho nemožno zaradiť k nontronitu. Morfológická charakteristika jednoznačne poukazuje na príslušnosť k montmorillonitu (nontronit má výrazne odlišné formy kryštálov). Z týchto dôvodov ho klasifikujeme ako Fe montmorillonit.

Podľa orientačných skúšok je priemerný obsah Fe montmorillonitu v rozloženej hornine asi 15 — 20 %. Výsledky práce potvrdzujú očakávaný predpoklad, že komplexy andezitových vulkanoklastík v

JZ časti stredoslovenských vulkanitov sú regionálne postihnuté sekundárnymi premenami vedúcimi k vzniku smektitov so zvýšeným obsahom Fe.

Literatúra

- Čičel, B. — Novák, J. — Horváth, I. 1981: Mineralógia a kryštalochémia ílov. *Bratislava, Veda*, 266 s.
- Forgáč, J. — Čičel, B. 1956. Prekremený nontronit vo výplni puklín v andezite a hniezd v pyroklastiku. *Geol. Práce, Zpr.*, 34, 153 — 162.
- Harman, M. 1968: Die Bedeutung der Elektronen-mikroskopie und zwar der Suspensionsmethode und des Abdruckverfahrens beim Studium von Tonen. *Geol. Zbor. Geol. Carpath.*, 19, 2, 361 — 388.
- Horváth, I. 1980: Enthalpy change in dehydroxylation of nontronite. *Rev. Chim. minér.*, 17, 517 — 523.
- Horváth, I. 1982: The possibility of predicting the properties of smectites. In: *Proc. of the 9th. Conf. on Clay mineralogy and petrology, Zvolen 1982*. 53 — 57.
- Horváth, I. 1983: The structural and crystallochemical aspects in dehydroxylation of clays. In: *Proc. of the 5th. Meeting European Clay Groups, Prague 1983*. 77 — 83.
- Karolusová, E. 1956: Petrografická a petrochemická povaha tufov z Dolných Brhloviec a Čajkova. *Geol. Práce, Zpr.*, 9, 43 — 51.
- Kelley, W. P. 1955: Interpretation of chemical analysis of clays. *Clays and clay technology, Calif. Div. Min. Bull.*, 169, 92 — 94.
- Konečný, V. — Lexa, J. 1982: Neogene volcanism of the central Slovakia. In: *Guide to excursion, Group 3, 4. Bratislava, GÜDS*, 69.
- Konečný, V. — Lexa, J. — Planderoová, E. 1983: Stratigrafické členenie neovulkanitov stredného Slovenska. *Západ. Karpaty, Sér. Geol.*, 9, 203 s.
- Kraus, I. — Polakovičová, J. 1967: Mineralogical relations and chemism of nontronite series from the Badín area, central Slovakia. In: *4th. Conf. on Clay Mineralogy and Petrology, Prague*, 81 — 90.
- Nemecz, E. 1981: Clay minerals. *Budapest, Akadémiai Kiadó*, 547 s.
- Osthaus, B. B. 1956: Kinetic studies on montmorillonites and nontronites by acid dissolution technique. In: *Proc. 2nd. Nat. Conf. Clays and Clay Min. NAS, Publ.*, 327, 404 — 417.